

## BEST AVAILABLE COPY

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-210167

(43)Date of publication of application : 31.08.1988

(51)Int.Cl.

C09B 57/00

G03G 5/06

(21)Application number : 62-042897

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 27.02.1987

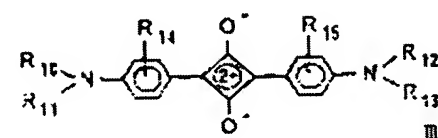
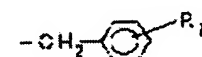
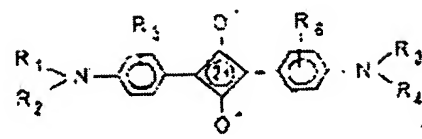
(72)Inventor : AKASAKI YUTAKA  
TOKIDA AKIHIKO  
TORIGOE KAORU  
TANAKA HIROYUKI  
SUDO HIDEMI

## (54) METHOD OF PURIFYING SQUARYLIUM PIGMENT

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a high-purity squarylium pigment suitable for use in producing electrophotographic materials having improved characteristics, by dissolving a squarylium pigment in 2-chloroethanol to recrystallize or reprecipitate it.

CONSTITUTION: A squarylium pigment of formula I is purified by dissolving it in 2-chloroethanol and then recrystallizing or reprecipitating it. In the formula I, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> are each a 1W20C alkyl, a substd. or unsubstituted phenyl or benzyl of formula II (wherein R<sub>7</sub> is H, a 1W6C alkyl, OH, a 1W4C alkoxy, or the like), R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> are each H, OH, methyl, halogen or the like. The squarylium pigments of formula III (wherein R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> and R<sub>13</sub> are each methyl, ethyl or the like) are particularly preferred. A typical example of the pigment of formula I is 2,4-bis[4'(p-chlorobenzylmethylamino)phenyl]-1,3-cyclobutadiene-dylium-1,3-diolate.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-210167

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>C 09 B 57/00  
G 03 G 5/06

識別記号

1 0 3

庁内整理番号

Z-7537-4H  
7381-2H

⑭ 公開 昭和63年(1988)8月31日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 スクエアリリウム顔料の精製方法

⑯ 特 願 昭62-42897

⑰ 出 願 昭62(1987)2月27日

⑱ 発 明 者 赤 崎 豊 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社  
竹松事業所内

⑲ 発 明 者 常 田 明 彦 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社  
竹松事業所内

⑲ 発 明 者 鳥 越 薫 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社  
竹松事業所内

⑳ 出 願 人 富士ゼロックス株式会 東京都港区赤坂3丁目3番5号  
社

㉑ 代 理 人 弁理士 渡 部 剛  
最終頁に続く。

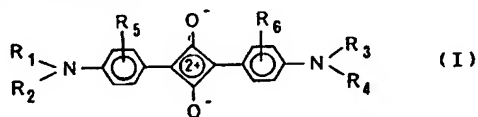
## 明細書

## 1. 発明の名称

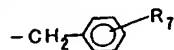
スクエアリリウム顔料の精製方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式(I)で示されるスクエアリリウム顔料を2-クロロエタノールに溶解し、再結晶又は再沈澱させることを特徴とするスクエアリリウム顔料の精製方法。



[式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は、それぞれ炭素数1〜20のアルキル基、置換あるいは未置換のフェニル基、又は

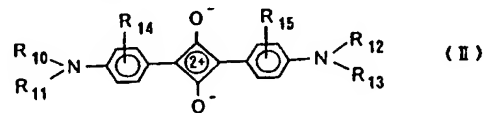


- 1 -

(式中、R<sub>7</sub>は水素原子、炭素数1〜6のアルキル基、水酸基、炭素数1〜4のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、カルボキシル基、炭素数1〜4のアルコキシカルボニル基又はトリフルオロメチル基を表わす)で示されるベンジル基を表わし、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は、それぞれ水素原子、水酸基、メチル基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、カルボキシル基、

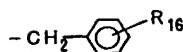
-NHCO R<sub>8</sub>又は-NHSO<sub>2</sub> R<sub>9</sub>(式中、R<sub>8</sub>及びR<sub>9</sub>は、それぞれ置換基を有してもよいアルキル基又はフェニル基)を表わす。]

(2) スクエアリリウム顔料が下記一般式(II)で示されることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の精製方法。



[式中、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>及びR<sub>13</sub>はそれぞれメチル基、エチル基又は

- 2 -



(式中、 $\text{R}_{16}$ は水素原子、メチル基、水酸基、メトキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ニトロ基、シアノ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基又はトリフルオロメチル基を表わす)で示されるベンジル基を表わし、 $\text{R}_{14}$ 及び $\text{R}_{15}$ は、それぞれ水素原子、水酸基、メチル基又はフッ素原子を表わす。]

### 3. 発明の詳細な説明

#### 産業上の利用分野

本発明は電子写真特性を改善するためのスクエアリウム顔料の精製方法に関する。

#### 従来の技術

従来、電子写真感光体として、無定形セレン、セレン合金、硫化カドミウム、酸化亜鉛等の無機系感光材料やポリビニルカルバゾール及びポリビニルカルバゾール誘導体に代表される有機系感光材料が広く知られている。

- 3 -

光体に使用する場合に、少量の不純物でも帯電性、暗減衰、繰返し安定性等に影響を与えるため、できる限り不純物を除去することが必要であるが、比較的高い感度を有するスクエアリウム顔料は溶媒類への溶解度が小さいものが多く、高純度化が困難であった。即ち、有機溶媒による再結晶法では、スクエアリウム顔料の溶解度の点から適用範囲が非常に限られ、特に難溶性のスクエアリウム顔料に対して応用可能な再結晶溶媒は未だ見出だされていない。又、アシッドベースティング法、アミンによる再沈法及び昇華精製法は、安定性等の点から殆ど実用に適しない。

したがって、本発明の目的は、高感度で、しかも帯電性が高く、暗減衰が小さく、残留電位が低く、繰返し使用に対する安定性に優れた電子写真感光体を製造するのに適した、高純度なスクエアリウム顔料を提供することにある。

#### 問題点を解決するための手段

本発明の上記目的は、スクエアリウム顔料を2-クロロエタノールに溶解し、再結晶もしくは

- 5 -

近年、多種類の有機系の感光体が研究され、特に電荷発生層と電荷輸送層を有する積層型の感光体が従来のものに比べ優れた電気特性を有することが報告されている。これらの感光体に用いられる電荷発生材料としては、ビスアゾ類、トリスアゾ類、フタロシアニン類、ピリリウム類、スクエアリウム類等が知られており、可視領域から近赤外領域まで感度を有するものとしては、フタロシアニン類、トリスアゾ類、スクエアリウム類等の顔料が報告されている。特に、特開昭49-105536及び同60-128453号公報等に表示されるスクエアリウム類は、可視から近赤外領域まで比較的高い感度を有するので、電荷発生材料として優れたものである。

一方、有機顔料の一般的精製法としては、有機溶媒による再結晶法、硫酸によるアシッドベースティング法、アミンによる再沈法、昇華精製法等が知られている。

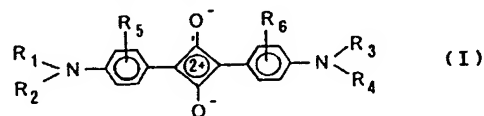
発明が解決しようとする問題点

ところで、スクエアリウム顔料を電子写真感

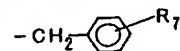
- 4 -

再沈させて精製することによって達成される。

本発明に用いるスクエアリウム顔料は、以下一般式(I)で示される。



[式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 及び $\text{R}_4$ は、それぞれ炭素数1~20のアルキル基、置換あるいは未置換のフェニル基、又は

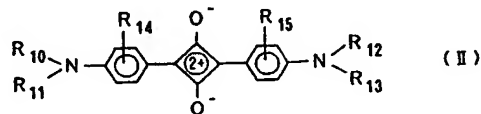


(式中、 $\text{R}_7$ は水素原子、炭素数1~6のアルキル基、水酸基、炭素数1~4のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、カルボキシル基、炭素数1~4のアルコキシカルボニル基又はトリフルオロメチル基を表わす)で示されるベンジル基を表わし、 $\text{R}_5$ 及び $\text{R}_6$ は、それぞれ水素原子、水酸基、メチル基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、カルボキシル基、

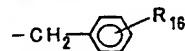
- 6 -

-NHCOR<sub>8</sub> 又は -NHSO<sub>2</sub>R<sub>9</sub> (式中、R<sub>8</sub> 及び R<sub>9</sub> は、それぞれ置換基を有してもよいアルキル基又はフェニル基)を表わす。]

特に、下記一般式(Ⅱ)で示されるスクエアリウム顔料が好ましく用いられる。



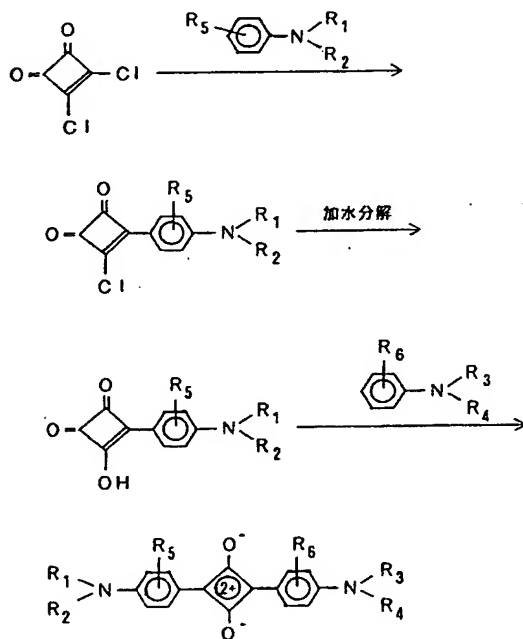
[式中、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>及びR<sub>13</sub>はそれぞれメチル基、エチル基又は



(式中、R<sub>16</sub>は水素原子、メチル基、水酸基、メトキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ニトロ基、シアノ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基又はトリフルオロメチル基を表わす)で示されるベンジル基を表わし、R<sub>14</sub>及びR<sub>15</sub>は、それぞれ水素原子、水酸基、メチル基又はフッ素原子を表わす。]

- 7 -

- 8 -



- 9 -

一般式(Ⅰ)で示されるスクエアリウム顔料のうち、四員環をはさんだ左右が対称のスクエアリウム顔料は、スクエアリン酸と対応するアニリン誘導体より公知の方法により容易に合成することができる。又、四員環をはさんだ左右が非対称のスクエアリウム顔料は、下記反応式に示す反応により合成することができる。

一般式(Ⅰ)で示されるスクエアリウム顔料の代表的なものとして、次のものが例示される。

- (1) 2, 4-ビス-[4'-(p-クロロベンジルメチルアミノ)フェニル]-1, 3-シクロアタジエン-ジイリウム-1, 3-ジオレート
- (2) 2-(2'-フルオロ-4'-ジメチルアミノフェニル)-4-(2'-メチル-4'-ジメチルアミノフェニル)-1, 3-シクロアタジエン-ジイリウム-1, 3-ジオレート
- (3) 2, 4-ビス-(4'-エチルメチルアミノフェニル)-1, 3-シクロアタジエン-ジイリウム-1, 3-ジオレート
- (4) 2, 4-ビス-(4'-ジメチルアミノフェニル)-1, 3-シクロアタジエン-ジイリウム-1, 3-ジオレート
- (5) 2, 4-ビス-(2'-フルオロ-4'-ジメチルアミノフェニル)-1, 3-シクロアタジエン-ジイリウム-1, 3-ジオレート
- (6) 2, 4-ビス-(4'-ジベンジルアミノフェニル)-1, 3-シクロアタジエン-ジイリウム-1, 3-ジオレート

- 10 -

ウム-1, 3-ジオレート

(7) 2-(2'-フルオロ-4'-ジメチルアミノフェニル)-4-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-1, 3-シクロブタジエン-ジイリウム-1, 3-ジオレート

(8) 2-(4'-ジメチルアミノフェニル)-4-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-1, 3-シクロブタジエン-ジイリウム-1, 3-ジオレート

(9) 2-(4'-ジメチルアミノフェニル)-4-(2'-メチル-4'-ジメチルアミノフェニル)-1, 3-シクロブタジエン-ジイリウム-1, 3-ジオレート

(10) 2-(4'-ジメチルアミノフェニル)-4-(4'-ジベンジルアミノフェニル)-1, 3-シクロブタジエン-ジイリウム-1, 3-ジオレート

(11) 2-(2'-フルオロ-4'-ジメチルアミノフェニル)-4-[4'-(p-クロロベンジルメチルアミノ)フェニル]-1, 3-シク

- 11 -

ルメチルアミノ)-2'-フルオロフェニル]-1, 3-シクロブタジエン-ジイリウム-1, 3-ジオレート

(18) 2-(2'-フルオロ-4'-ジメチルアミノフェニル)-4-[4'-(p-クロロベンジルメチルアミノ)-2'-ヒドロキシフェニル]-1, 3-シクロブタジエン-ジイリウム-1, 3-ジオレート

(19) 2-(2'-フルオロ-4'-ジメチルアミノフェニル)-4-[4'-(p-クロロベンジルメチルアミノ)-2'-フルオロフェニル]-1, 3-シクロブタジエン-ジイリウム-1, 3-ジオレート

(20) 2-(2'-フルオロ-4'-ジメチルアミノフェニル)-4-(4'-ジベンジルアミノフェニル)-1, 3-シクロブタジエン-ジイリウム-1, 3-ジオレート

(21) 2-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-4-(2'-メチル-4'-ジメチルアミノフェニル)-1, 3-シクロブタジ

- 13 -

ロブタジエン-ジイリウム-1, 3-ジオレート  
(12) 2, 4-ビス-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-1, 3-シクロブタジエン-ジイリウム-1, 3-ジオレート

(13) 2, 4-ビス-(2'-メチル-4'-ジメチルアミノフェニル)-1, 3-シクロブタジエン-ジイリウム-1, 3-ジオレート

(14) 2, 4-ビス-(3'-フルオロ-4'-ジメチルアミノフェニル)-1, 3-シクロブタジエン-ジイリウム-1, 3-ジオレート

(15) 2, 4-ビス-[4'-(p-クロロベンジルメチルアミノ)-2'-フルオロフェニル]-1, 3-シクロブタジエン-ジイリウム-1, 3-ジオレート

(16) 2-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-4-[4'-(p-クロロベンジルメチルアミノ)フェニル]-1, 3-シクロブタジエン-ジイリウム-1, 3-ジオレート

(17) 2-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-4-[4'-(p-クロロベン

- 12 -

ジエン-ジイリウム-1, 3-ジオレート

(22) 2-(2'-フルオロ-4'-ジメチルアミノフェニル)-4-(2'-メチル-4'-ジメチルアミノフェニル)-1, 3-シクロブタジエン-ジイリウム-1, 3-ジオレート

(23) 2-(4'-ジメチルアミノフェニル)-4-(2'-フルオロ-4'-ジメチルアミノフェニル)-1, 3-シクロブタジエン-ジイリウム-1, 3-ジオレート

(24) 2-(2', 6'-ジフルオロ-4'-ジメチルアミノフェニル)-4-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-1, 3-シクロブタジエン-ジイリウム-1, 3-ジオレート

(25) 2-(2', 6'-ジフルオロ-4'-ジメチルアミノフェニル)-4-[4'-(p-クロロベンジルメチルアミノ)フェニル]-1, 3-シクロブタジエン-ジイリウム-1, 3-ジオレート

(26) 2-(2', 6'-ジフルオロ-4'-ジメ

- 14 -

チルアミノフェニル) - 4 - [ 4' - (p-クロロベンジルメチルアミノ) - 2' - ヒドロキシフェニル ] - 1, 3 - シクロブタジエン - ジイリウム - 1, 3 - ジオレート

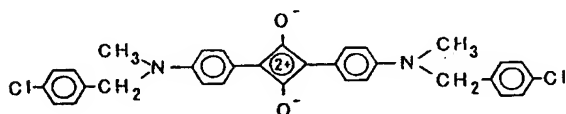
(27) 2 - ( 2' , 6' - ジフルオロ - 4' - ジメチルアミノフェニル ) - 4 - [ 4' - (p-クロロベンジルメチルアミノ) - 2' - フルオロフェニル ] - 1, 3 - シクロブタジエン - ジイリウム - 1, 3 - ジオレート

本発明においては、上記一般式 (I) で示されるスクエアリリウム顔料を2-クロロエタノールを用いて再結晶もしくは再沈澱させる。

再結晶は、スクエアリリウム顔料を2-クロロエタノール中に溶解させて行うが、その際の加熱温度は60℃から130℃(還流温度)が好ましく、100℃から130℃が特に好ましい。2-クロロエタノールは単独で用いても、又、他の溶媒、例えば、水、エタノール等のアルコール系溶媒、トルエン等の芳香族系溶媒、トリクロロエタン等のハロゲン化炭化水素系溶媒等と混合して用

- 15 -

ーテルで洗浄後、乾燥して、下記構造式の2, 4-ビス[ 4' - (p-クロロベンジルメチルアミノ)フェニル ] - 1, 3 - シクロブタジエン - ジイリウム - 1, 3 - ジオレート(例示化合物(1)) 18.2g(収率38%)を得た。



次いで、例示化合物(1) 4.0gを2-クロロエタノール 400mlに入れ、還流温度で20分間加熱し、熱時濾過後、濾液を放冷し、析出した結晶を濾別し、精製された例示化合物(1) 3.5g(収率88%)を得た。精製された例示化合物(1)は、上記合成によって得られた未精製のものの結晶形とは異なる結晶形を有するものになっており、その粉末のX線回折を測定したところ、 $2\theta = 6.4^\circ$ 、 $13.4^\circ$ 、 $17.6^\circ$ 、 $24.5^\circ$ 、 $27.1^\circ$ に主な回折ピークをもつ回折パターンを示した。

- 17 -

いてもよい。又、塩酸等の酸を添加してもよい。

再沈澱は、スクエアリリウム顔料を2-クロロエタノールに溶解し、貧溶媒と混合することによって行うが、その際の加熱温度は、再結晶の場合と同様である。貧溶媒としては、水、エタノール等のアルコール系溶媒、トルエン等の芳香族系溶媒、トリクロロエタン等のハロゲン化炭化水素系溶媒等が用いられる。又、再沈澱の際の貧溶媒の比率は、2-クロロエタノールに対し1/2倍容量から、10倍容量の範囲が好ましい。

#### 実施例

以下、本発明を実施例によって詳細に説明する。

#### 実施例1

3, 4-ジヒドロキシ-3-シクロブテン-1, 2-ジオン 10.0gとN-(p-クロロベンジル)-N-メチルアニリン 61.0gをブタノール 400mlとトルエン 200mlの混合溶媒中に入れ、還流し、生成する水を除去しながら8時間反応した。放冷後、生成した青緑色の結晶を濾別し、ブタノール、メタノール、ジエチルエ

- 16 -

#### 応用例1

実施例1によって精製された例示化合物(1) 1重量部にポリビニルブチラル樹脂(積水化学製、BXL(登録商標)) 1重量部、シクロヘキサノン 40重量部を加え、ボールミルで4時間粉碎、混合した分散液を、バーコーターを用いてアルミニウムを蒸着したポリエステルフィルム(東レ製、メタルミー(登録商標))上に塗布し、乾燥して厚さ0.2μmの電荷発生層を形成した。

この電荷発生層上に、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン 1重量部、ポリカーボネート樹脂(帝人製、バンライト(登録商標)) 1重量部、テトラヒドロフラン 10重量部からなる均一溶液をバーコーターを用いて塗布し、乾燥して厚さ15μmの電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を作成した。

次に、得られた電子写真感光体について、静電複写紙試験装置(川口電気製、エレクトロスタティック・ペーパーアナライザー、SP428)を用い

- 18 -

て、-6kVのコロナ放電を施して負帯電させた後、2秒間暗所に放置し、続いて、タングステンランプを用い、表面の照度が5ルクスになるように感光層に光照射を施した。

帯電直後の電位をV<sub>0</sub>、2秒間暗所放置後の電位をV<sub>DDP</sub>、表面電位がV<sub>DDP</sub>の1/2になる露光量をE<sub>1/2</sub>、5ルクスの光を10秒照射した後の表面電位をV<sub>RP</sub>とし、同様の測定を20回繰返し行った。

その結果を第1表に示す。

第1表

|      | V <sub>0</sub><br>(V) | V <sub>DDP</sub><br>(V) | E <sub>1/2</sub><br>(ルクス・秒) | V <sub>RP</sub><br>(V) |
|------|-----------------------|-------------------------|-----------------------------|------------------------|
| 1回目  | 780                   | 750                     | 3.0                         | 5                      |
| 20回目 | 775                   | 745                     | 3.0                         | 5                      |

## 参考例1

実施例1における未精製の例示化合物(1)を用い、応用例1と同様にして電子写真感光体を作成し、同様に評価した。その結果を第2表に示す。

- 19 -

第2表

|      | V <sub>0</sub><br>(V) | V <sub>DDP</sub><br>(V) | E <sub>1/2</sub><br>(ルクス・秒) | V <sub>RP</sub><br>(V) |
|------|-----------------------|-------------------------|-----------------------------|------------------------|
| 1回目  | 775                   | 745                     | 3.0                         | 5                      |
| 20回目 | 770                   | 730                     | 3.0                         | 5                      |

## 実施例3

3,4-ジクロロ-3-シクロブテン-1,2-ジオン 25g及び三フッ化ホウ素エチルエーテル錯体 6.5mlを塩化メチレン 30mlに溶解し、N,N-ジメチル-m-フルオロアニリン 35gと混合し、室温で16時間攪拌して反応を行った。反応終了後、混合物を希塩酸、次いで水で洗浄し、カラムクロマトグラフィーを用いて分離精製を行い、3-クロロ-4-(2'-フルオロ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-シクロブテン-1,2-ジオン 9.1g(収率72%)を得た。

次いで、この3-クロロ-4-(2'-フルオロ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-シク

- 21 -

第2表

|      | V <sub>0</sub><br>(V) | V <sub>DDP</sub><br>(V) | E <sub>1/2</sub><br>(ルクス・秒) | V <sub>RP</sub><br>(V) |
|------|-----------------------|-------------------------|-----------------------------|------------------------|
| 1回目  | 750                   | 690                     | 5.2                         | 10                     |
| 20回目 | 700                   | 630                     | 5.0                         | 10                     |

## 実施例2

実施例1における未精製の例示化合物(1) 4.0gを2-クロロエタノール 400mlに入れ、還流温度で20分間加熱し、熱時濾過後、直ちに濾液にメタノール 200mlを注ぎ入れ、放冷した。析出した結晶を濾別し、精製された例示化合物(1) 3.6g(収率90%)を得た。

## 応用例2

実施例2によって精製された例示化合物(1)を用い、応用例1と同様にして電子写真感光体を作成し、同様に評価した。その結果を第3表に示す。

- 20 -

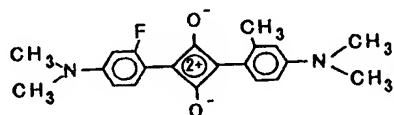
ロブテン-1,2-ジオン 7.6gに酢酸

120ml及び水 40mlを加え、2時間還流し、放冷後、析出した結晶を濾別、水洗いして3-ヒドロキシ-4-(2'-フルオロ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-シクロブテン-1,2-ジオン 6.7g(収率95%)を得た。

次いで、この3-ヒドロキシ-4-(2'-フルオロ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-シクロブテン-1,2-ジオン 4.0gとN,N-ジメチル-m-トルイジン 6.9gをブタノール 340ml中に入れ、16時間加熱還流した。放冷後、生成した青緑色の結晶を濾別し、ブタノール、メタノール、ジエチルエーテルで洗浄後、乾燥して、2-(2'-フルオロ-4'-ジメチルアミノフェニル)-4-(2'-メチル-4'-ジメチルアミノフェニル)-1,3-シクロブタジエン-ジリウム-1,3-ジオレート(例示化合物(2)) 4.1g(収率68%)を得た。

- 22 -





次いで、例示化合物(2) 2.6gを2-クロロエタノール 260mlに入れ、還流温度で10分間加熱し、熱時濾過後、濾液を放冷し、析出した結晶を濾別し、精製された化合物(2) 2.1g(収率81%)を得た。

#### 応用例3

実施例3によって精製された例示化合物(2)を用い、応用例1と同様にして電子写真感光体を作成し、同様に評価した。その結果を第4表に示す。

第4表

|      | V0<br>(V) | VDDP<br>(V) | E1/2<br>(ルクス・秒) | VRP<br>(V) |
|------|-----------|-------------|-----------------|------------|
| 1回目  | 720       | 690         | 1.0             | 0          |
| 20回目 | 715       | 685         | 1.0             | 0          |

- 23 -

実施例4によって精製された例示化合物(3)を用い、応用例1と同様にして電子写真感光体を作成し、同様に評価した。その結果を第6表に示す。

第6表

|      | V0<br>(V) | VDDP<br>(V) | E1/2<br>(ルクス・秒) | VRP<br>(V) |
|------|-----------|-------------|-----------------|------------|
| 1回目  | 850       | 830         | 20.0            | 20         |
| 20回目 | 850       | 825         | 20.0            | 20         |

#### 参考例3

実施例4における未精製の例示化合物(3)を用い、応用例1と同様にして電子写真感光体を作成し、同様に評価した。その結果を第7表に示す。

第7表

|      | V0<br>(V) | VDDP<br>(V) | E1/2<br>(ルクス・秒) | VRP<br>(V) |
|------|-----------|-------------|-----------------|------------|
| 1回目  | 720       | 650         | 18.0            | 25         |
| 20回目 | 680       | 600         | 17.0            | 25         |

- 25 -

#### 参考例2

実施例3における未精製の例示化合物(2)を用い、実施例2と同様にして電子写真感光体を作成し、同様に評価した。その結果を第5表に示す。

第5表

|      | V0<br>(V) | VDDP<br>(V) | E1/2<br>(ルクス・秒) | VRP<br>(V) |
|------|-----------|-------------|-----------------|------------|
| 1回目  | 600       | 540         | 1.0             | 10         |
| 20回目 | 530       | 470         | 0.9             | 10         |

#### 実施例4

未精製の2,4-ビス-(4'-エチルメチルアミノフェニル)-1,3-シクロブタジエン-ジリウム-1,3-ジオレート(例示化合物(3)) 3.0gを2-クロロエタノール 25mlとエタノール 25mlの混合溶媒中に入れ、還流温度で10分間加熱し、熱時濾過後、濾液を放冷し、析出した結晶を濾別し、精製された化合物(3) 2.7g(収率80%)を得た。

#### 応用例4

- 24 -

#### 実施例5~12及び参考例4~11

例示化合物(4)~(11)について、2-クロロエタノールを用い、実施例1におけると同様に再結晶処理を行い、それぞれ精製された化合物を得た。

精製された例示化合物(4)~(11)について、応用例1と同様にして電子写真感光体を作成し、同様に評価した。その結果を第8表に示す。又、再結晶処理を行わない例示化合物(4)~(11)を用い、応用例1と同様にして電子写真感光体を作成し、同様に評価した。その結果を第9表に示す。

- 26 -

第 8 表

| 実施例 | 化合物<br>No. |      | V <sub>0</sub><br>(V) | V <sub>DDP</sub><br>(V) | E <sub>1/2</sub><br>(ルクス・秒) | VRP<br>(V) |
|-----|------------|------|-----------------------|-------------------------|-----------------------------|------------|
| 5   | (4)        | 1回目  | 845                   | 820                     | 1.3                         | 5          |
|     |            | 20回目 | 840                   | 810                     | 1.3                         | 5          |
| 6   | (5)        | 1回目  | 700                   | 660                     | 0.8                         | 0          |
|     |            | 20回目 | 685                   | 645                     | 0.8                         | 0          |
| 7   | (6)        | 1回目  | 910                   | 890                     | 13.0                        | 10         |
|     |            | 20回目 | 890                   | 865                     | 13.0                        | 10         |
| 8   | (7)        | 1回目  | 830                   | 770                     | 0.9                         | 0          |
|     |            | 20回目 | 810                   | 745                     | 0.9                         | 0          |
| 9   | (8)        | 1回目  | 760                   | 725                     | 1.1                         | 0          |
|     |            | 20回目 | 760                   | 725                     | 1.1                         | 0          |
| 10  | (9)        | 1回目  | 820                   | 800                     | 1.5                         | 0          |
|     |            | 20回目 | 800                   | 780                     | 1.5                         | 0          |
| 11  | (10)       | 1回目  | 815                   | 800                     | 4.2                         | 5          |
|     |            | 20回目 | 810                   | 795                     | 4.2                         | 5          |
| 12  | (11)       | 1回目  | 880                   | 860                     | 1.0                         | 0          |
|     |            | 20回目 | 880                   | 860                     | 1.0                         | 0          |

第 9 表

| 参考例 | 化合物<br>No. |      | V <sub>0</sub><br>(V) | V <sub>DDP</sub><br>(V) | E <sub>1/2</sub><br>(ルクス・秒) | VRP<br>(V) |
|-----|------------|------|-----------------------|-------------------------|-----------------------------|------------|
| 4   | (4)        | 1回目  | 710                   | 670                     | 1.2                         | 10         |
|     |            | 20回目 | 670                   | 625                     | 1.1                         | 10         |
| 5   | (5)        | 1回目  | 600                   | 500                     | 0.9                         | 0          |
|     |            | 20回目 | 550                   | 460                     | 0.9                         | 0          |
| 6   | (6)        | 1回目  | 780                   | 750                     | 11.0                        | 20         |
|     |            | 20回目 | 750                   | 710                     | 10.0                        | 20         |
| 7   | (7)        | 1回目  | 350                   | 240                     | 1.2                         | 10         |
|     |            | 20回目 | 275                   | 180                     | 0.9                         | 10         |
| 8   | (8)        | 1回目  | 420                   | 320                     | 1.0                         | 10         |
|     |            | 20回目 | 380                   | 260                     | 1.1                         | 10         |
| 9   | (9)        | 1回目  | 740                   | 700                     | 1.6                         | 5          |
|     |            | 20回目 | 700                   | 660                     | 1.8                         | 5          |
| 10  | (10)       | 1回目  | 690                   | 650                     | 3.9                         | 20         |
|     |            | 20回目 | 670                   | 630                     | 3.9                         | 20         |
| 11  | (11)       | 1回目  | 820                   | 780                     | 1.1                         | 0          |
|     |            | 20回目 | 800                   | 760                     | 1.1                         | 0          |

- 27 -

- 28 -

## 発明の効果

本発明は、上記の構成を有するから、従来、精製が困難であったスクエアリリウム顔料を容易に精製することができる。そして又、本発明によって処理されたスクエアリリウム顔料は、電子写真感光体における電荷発生材料として使用するのに適しており、高感度で、しかも帯電性が高く、暗減衰が小さく、残留電位が低く、繰返し使用に対する安定性に優れた電子写真感光体を形成することができる。

特許出願人 富士ゼロックス株式会社  
代理人 弁理士 渡部 剛

- 29 -

第1頁の続き

|      |     |     |  |
|------|-----|-----|--|
| ⑦発明者 | 田 中 | 浩 之 | 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社<br>竹松事業所内 |
| ⑧発明者 | 須 藤 | 秀 美 | 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社<br>竹松事業所内 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**